

分子印迹聚合物的制备及孔结构研究*

孙瑞丰 于慧敏** 罗晖 沈忠耀**

(清华大学化学工程系生物化工研究所 北京 100084)

摘要 以 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸和 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸为印迹分子,分别采用光引发聚合和热引发聚合制备了分子印迹聚合物,并对聚合物的手性识别能力进行了色谱评价.结果表明,制备的分子印迹聚合物对印迹分子具有特异性的吸附作用,光引发聚合的 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸的印迹聚合物对印迹分子的选择性因子达到 2.318,热引发聚合的 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸对印迹分子的选择性因子为 1.373.进一步研究了分子印迹聚合物的孔结构,发现光引发聚合的分子印迹聚合物与空白聚合物的孔结构差别比热引发聚合的分子印迹聚合物与空白聚合物的差别更为明显.对印迹分子洗脱前后的印迹聚合物的孔结构研究进一步表明,印迹分子存在于不同类型的孔中.

关键词 分子印迹聚合物,光引发聚合,热引发聚合,孔结构

分子印迹技术是制备具有分子识别能力聚合物的技术,近年来受到了越来越多的重视.分子印迹聚合物(MIPs)已经成功地应用于色谱分离、固相萃取、模拟酶和传感器等领域^[1-5].但是关于分子印迹识别机理的研究还不成熟,这逐渐成为分子印迹研究中的一个新的热点.现在的学者有的从热力学角度^[6]进行研究,有的利用化学平衡和各种光谱手段、模拟手段^[7,8]进行研究,但还很少有人对分子印迹聚合物的物理结构^[9]进行系统的研究.由于从本质上讲,MIPs对印迹分子的识别来源于MIPs同印迹分子在功能基团及空间结构上的相互匹配,因此,本文对分子印迹聚合物的空间物理结构进行了系统的考察,为确定分子印迹技术的分子识别机理提供了新的证据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺,北京益利精细化学品有限公司,分析纯;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDGMA),Acros公司,分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN),上海试剂四厂,分析纯.甲醇、乙腈、丙酮,天津市康科德科技有限公司,色谱纯;*N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸(*N*-Boc-*L*-Trp)、*N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸(*N*-Boc-*L*-Tyr)、*N*-乙酰-*DL*-色氨酸(*N*-Ace-*DL*-Trp)、*N*-苄氧羰酰-*DL*-色氨酸(*N*-Cbz-*DL*-Trp)、*N*-叔丁氧羰酰-*D*-苯丙氨酸(*N*-Boc-*D*-Phe)、*N*-叔丁氧羰酰-*L*-苯丙氨酸(*N*-Boc-*L*-Phe),Sigma公司,分析纯;*N*-叔

丁氧羰酰-*D*-色氨酸(*N*-Boc-*D*-Trp)、*N*-叔丁氧羰酰-*D*-酪氨酸(*N*-Boc-*D*-Tyr),Acros公司,分析纯.交联剂EDGMA通过活性炭吸附去除阻聚剂对甲氧基苯酚.引发剂AIBN两次重结晶后使用.

高压气动泵,北京市西助技术服务中心CGY-100;高压液相色谱仪,岛津SCL-10Avp;场发射扫描电子显微镜,JSM-6301F;压汞仪,AUTOSCAN-33;Autopore IV 9510;比表面积分析仪,ASAP2010.

1.2 分子印迹聚合物(MIPs)的制备

1.2.1 光引发聚合 称取0.761 g(2.5 mmol) *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸,溶于14.65 mL乙腈中,再加入0.711 g(10 mmol)功能单体丙烯酰胺,在4℃下混合12 h.加入9.44 mL(50 mmol)交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和100 mg引发剂偶氮二异丁腈.超声脱气10 min,向该溶液中通氮气10 min,真空下密封.4℃下,在365 nm紫外灯光照下聚合48 h.产物为白色块状聚合物.空白参照聚合物的制备方法同上,只是在聚合时未加入印迹分子.

1.2.2 热引发聚合 称取0.703 g(2.5 mmol) *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸,溶于14.65 mL乙腈中,再加入0.711 g(10 mmol)功能单体丙烯酰胺,在4℃下混合12 h.加入9.44 mL(50 mmol)交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯和100 mg引发剂偶氮二异丁腈.超声脱气10 min,向该溶液中通氮气10 min,真空下密封.60℃空气浴中聚合48 h.产物为白色块状聚合物.空白参照聚合物的制备方法同上,只是在聚合时未加入印迹分子.

* 2004-02-01 收稿,2004-06-18 修稿; ** 通讯联系人

1.3 高效液相色谱分析

将 MIPs 和空白聚合物粉碎后研磨筛分,取 400 目和 500 目之间的颗粒,用丙酮悬浮沉降除去细粉.将 1.5g *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸分子印迹聚合物或其空白聚合物分散于丙酮匀浆液中,在小于 30 MPa 的压力下,用丙酮作顶替液,采用湿法装柱(250 mm × Φ4 mm).将 1.8 g *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸分子印迹聚合物或其空白聚合物分散于丙酮匀浆液中,同样在小于 30 MPa 的压力下,采用湿法装柱(250 mm × Φ4.6 mm).填充好的色谱柱用 $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸})=1:9$ 的溶液洗脱,用 HPLC 进行分析至无模板分子.实验中,根据色谱出峰时间(死时间 t_0 ,用丙酮测定,*L* 型氨基酸衍生物出峰时间 t_L ,*D* 型氨基酸衍生物出峰时间 t_D)计算出容量因子 $k_L=(t_L-t_0)/t_0$, $k_D=(t_D-t_0)/t_0$,选择性因子 $\alpha=k_L/k_D$,分离度采用 f/g 表示^[10].

1.4 扫描电镜分析

将 MIPs 和空白聚合物分别粉碎后,研磨筛分,取 400 目和 500 目之间的颗粒(粒度 30.8 ~ 38.5 μm),用丙酮多次悬浮沉降除去细粉.将 0.2 g MIPs 放入索氏提取器中,用甲醇:乙酸 = 1:9 ($V:V$)的溶液抽提印迹分子 3 h,然后用甲醇溶液抽提 1 h,除去印迹分子后的 MIPs 在真空烘箱中烘

干.处理好的样品镀金后在场发射扫描电子显微镜(JSM-6301F)上进行观察.

1.5 空隙率分析

将 MIPs 和空白聚合物粉碎后,取直径 5 mm 左右的颗粒在压汞仪(Autoscan-33)上进行空隙率的测量.将 MIPs 按 1.3 的方法处理样品,再将洗脱掉印迹分子的 MIPs 颗粒和没有洗脱印迹分子的 MIPs 颗粒在比表面积分析仪(ASAP2010)上进行分析.

2 结果与讨论

2.1 分子印迹聚合物的色谱评价

将光引发聚合制备的 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸分子印迹聚合物作为高效液相色谱的固定相,进样 *N*-叔丁氧羰酰色氨酸的外消旋混合物(*N*-Boc-*DL*-Trp),以及 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸和 *N*-叔丁氧羰酰-*D*-色氨酸标准品,结果如图 1 所示.从图 1 可以看出,采用光引发聚合制得的 *N*-Boc-*L*-Trp 的 MIPs 对 *N*-叔丁氧羰酰色氨酸的外消旋混合物具有手性拆分能力,*N*-Boc-*L*-Trp 比 *N*-Boc-*D*-Trp 更晚出峰(注:图 1b 中第一个小峰为“样品穿透峰”,即由于进样太多,柱子的吸附容量不够,从而造成样品穿透).而在对照的空白聚合物上,*N*-Boc-*L*-Trp 和 *N*-Boc-*D*-Trp 不能拆分.

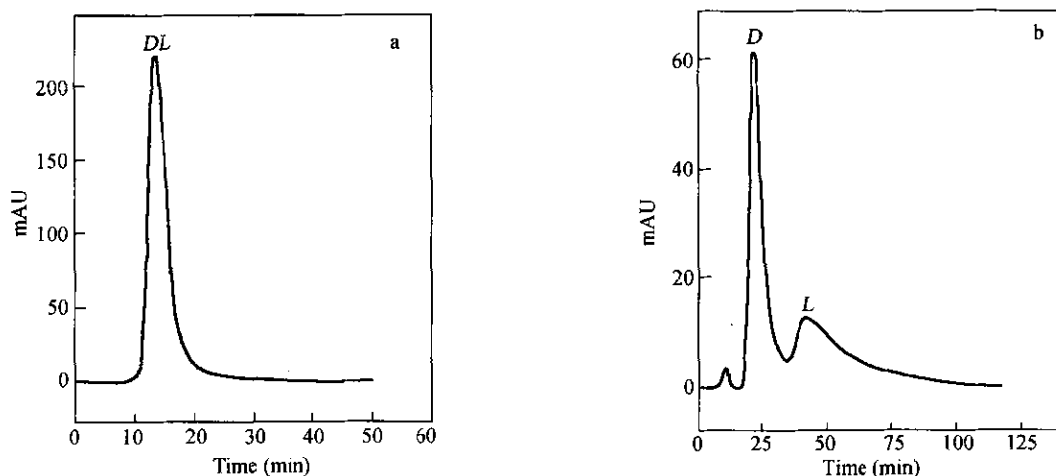


Fig. 1 MIPs evaluation by high pressure liquid chromatography (HPLC)

a) Stationary phase: blank polymer; b) Stationary phase: MIPs

The liquid phase was acetonitrile, the loaded volume, column-temperature, flow rate and wave-length of the UV detector were 10 μL, 27°C, 0.3 mL/min and 280nm, respectively.

同样,采用 HPLC 分析 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸的外消旋混合物 *N*-Boc-*DL*-Tyr 的结果表明,热

引发聚合的 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸的分子印迹聚合物对于印迹分子也有特殊的选择性,结果与

N-叔丁氧羰基-*L*-色氨酸的分子印迹聚合物相似(图略)。

进一步以制得的 *N*-Boc-*L*-Trp 的光引发聚合分子印迹聚合物为 HPLC 的固定相,将 *N*-Boc-*DL*-Trp、*N*-Cbz-*DL*-Trp、*N*-Ace-*DL*-Trp 和 *N*-Boc-*DL*-Phe 这 4 种不同氨基酸衍生物的外消旋混合物在 HPLC 上进行分析,考察该 MIPs 的手性识别能力,结果见表 1。

Table 1 Chromatography results for different amino acid derivatives on MIPs of *N*-Boc-*L*-Trp*

Solutes	MIPs of <i>N</i> -Boc- <i>L</i> -Trp			Blank polymer		
	k_D	k_L	α	k_D	k_L	α
<i>N</i> -Boc- <i>DL</i> -Trp	0.556	1.289	2.318	0.454	0.454	1
<i>N</i> -Cbz- <i>DL</i> -Trp	0.819	1.126	1.375	0.724	0.724	1
<i>N</i> -Ace- <i>DL</i> -Trp	0.864	0.864	1	0.785	0.785	1
<i>N</i> -Boc- <i>DL</i> -Phe	0.344	0.344	1	0.264	0.264	1

* The eluent HAc was 4% in acetonitrile, the flow rate was 0.3 mL/min, the temperature was 27°C; k_L is the capacity factor of *L* form; k_D is the capacity factor of *D* form; α is the separation factor (k_L/k_D).

从表 1 可以看出,只有 *N*-Boc-*DL*-Trp 得到了良好的拆分,选择性因子达到 2.318。而在同等条件下,*N*-Ace-*DL*-Trp 和 *N*-Boc-*DL*-Phe 没有得到拆分;*N*-Cbz-*DL*-Trp 得到了微弱的拆分,选择性因子为 1.375。这是由于 *N*-Cbz-*Trp* 和 *N*-Boc-*Trp* 不仅具有相同的色氨酸基团,可与 MIPs 中的功能基团相匹配,还同时分别有一个体积大小以及疏水强度相差不大的苄氧羰基和叔丁氧羰基,因此 MIPs 中的孔穴对于 *N*-Cbz-*L*-Trp 也有一定的作用力。

此外,从表中还可以看出,印迹分子 *N*-Boc-*L*-Trp 的容量因子(1.289)高于其它非印迹分子,说明 MIPs 和印迹分子之间存在最强的相互作用。再有,在空白聚合物上,所有的氨基酸衍生物都没有得到拆分,说明在空白聚合物中,功能基团和空间结构是随机排布的,虽然对于溶质分子都有一定的吸附作用,但这种作用是非特异性的,即对于 *L* 或 *D* 构型的溶质分子的作用相同,不存在特异选择性,因而无法达到手性拆分的目的。

同样以制得的 *N*-Boc-*L*-Tyr 的热引发聚合分子印迹聚合物为 HPLC 的固定相,将 *N*-Boc-*DL*-Tyr、*N*-Boc-*DL*-Trp 和 *N*-Boc-*DL*-Phe 的外消旋混合物在 HPLC 上进行分析,考察该 MIPs 的手性识别能力,结果见表 2。

从表 2 可以看出,在热引发聚合的 *N*-Boc-*L*-Tyr 的分子印迹聚合物上,只有 *N*-Boc-*DL*-Tyr 得到了拆分,选择性因子为 1.373。而在同等条件

下,其它两种氨基酸衍生物的外消旋混合物都没有得到拆分;在空白聚合物上,所有的氨基酸衍生物也都没有得到拆分。对容量因子的比较则表明,印迹分子 *N*-Boc-*L*-Tyr 的容量因子高于其它任何一个非印迹分子。

Table 2 Chromatography results for different amino acid derivatives on MIPs of *N*-Boc-*L*-Tyr*

Solutes	MIPs of <i>N</i> -Boc- <i>L</i> -Tyr			Blank polymer		
	k_D	k_L	α	k_D	k_L	α
<i>N</i> -Boc- <i>DL</i> -Tyr	1.478	2.030	1.373	0.625	0.625	1
<i>N</i> -Boc- <i>DL</i> -Trp	1.051	1.051	1	0.555	0.555	1
<i>N</i> -Boc- <i>DL</i> -Phe	0.684	0.684	1	0.326	0.326	1

* The mobile phase was acetonitrile, the flow rate was 0.4 mL/min, the temperature was 27°C; k_L is the capacity factor of *L* form; k_D is the capacity factor of *D* form; α is the separation factor (k_L/k_D).

此外,由表 1 和表 2 的对比可知,光引发聚合的 *N*-Boc-*L*-Trp 分子印迹聚合物的分离效果要比热引发聚合的 *N*-Boc-*L*-Tyr 好很多,这和大多数学者的研究结论一致^[10]。

总之,对分子印迹聚合物 *N*-Boc-*L*-Trp 和 *N*-Boc-*L*-Tyr 的手性识别研究结果表明,由于具备与印迹分子互补的功能基团和匹配的空间结构,分子印迹聚合物对印迹分子具有特异的亲和作用,从而使印迹分子具有较大的容量因子,最终实现了印迹分子与非印迹分子的分离。

2.2 分子印迹聚合物的表面结构分析

采用扫描电镜分别考察光引发聚合 *N*-Boc-*L*-Trp 和热引发聚合 *N*-Boc-*L*-Tyr 的分子印迹聚合物的表面结构,结果表明,利用分子印迹技术得到的高度交联的聚合物是一种多孔结构的蜂窝状物质,并且具有一定的层次。在两种分子印迹聚合物中都存在着 200 多纳米的大孔,在有些大孔中还存在着几十纳米的中孔乃至更小的孔,从而为溶质的扩散和质量交换提供了很好的通道。此外,光引发聚合的 MIPs 比空白聚合物的孔结构更加明显,而热引发聚合的 MIPs 与空白聚合物的表面结构相差不多(图略)。

2.3 分子印迹聚合物的孔结构分析

由于分子印迹聚合物中的孔结构是影响聚合物分离效果的重要因素,因此,在下面的研究中,分别以热引发聚合制备的 *N*-Boc-*L*-Tyr 和光引发聚合制备的 *N*-Boc-*L*-Trp 的分子印迹聚合物为对象,对其孔径分布和孔结构特性进行了考察和分析。

首先研究了以 *N*-Boc-*L*-Tyr 为印迹分子的

MIPs 和空白聚合物的孔径分布情况,曲线如图 2 和图 3 所示.

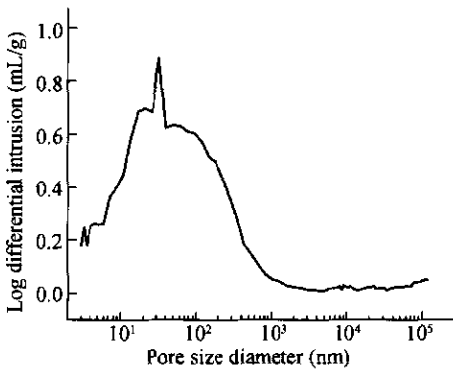


Fig. 2 Pore diameter distribution of *N*-Boc-*L*-Tyr MIPs prepared by thermal induced polymerization

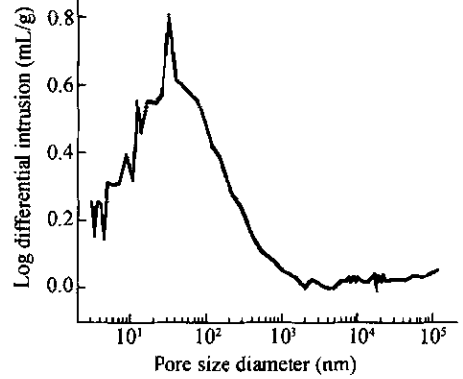


Fig. 3 Pore diameter distribution of blank polymer prepared by thermal induced polymerization

由图 2 和图 3 可以看出,采用热引发聚合制备的分子印迹聚合物和空白聚合物都是具有一定层次孔径分布的多孔性聚合物.它们既具有 10 nm 以内的小孔,又具有 100 ~ 500 nm 的较大孔,其中主要是分布在 30 nm 左右的中孔.

同样采用压汞仪对光引发聚合的 *N*-Boc-*L*-Trp 的 MIPs 和空白聚合物进行孔结构研究,考察 MIPs 的表面积、平均孔径和孔体积等参数,并与 *N*-Boc-*L*-Tyr 的结果进行对比,如表 3 所示.

Table 3 Results of pore-structure-analyses on MIPs

Polymers	<i>N</i> -Boc- <i>L</i> -Trp MIPs Photo induced (V/V)	Blank polymer Photo induced (V/V)	<i>N</i> -Boc- <i>L</i> -Tyr MIPs Thermal induced (V/V)	Blank polymer Thermal induced (V/V)
Pore diameter distribution				
> 500 nm	27.35%	24.04%	16.98%	19.55%
500 ~ 100 nm	7.75%	6.73%	23.36%	19.25%
100 ~ 50 nm	10.61%	7.88%	14.22%	14.86%
50 ~ 40 nm	4.9%	4.04%	4.66%	5.22%
40 ~ 30 nm	6.12%	6.93%	8.01%	8.09%
30 ~ 20 nm	8.98%	10.76%	8.42%	8.42%
20 ~ 10 nm	16.94%	19.04%	13.41%	12.24%
3 ~ 10 nm	17.35%	20.58%	10.94%	12.37%
Pore volume (mL/g)	0.5026	0.4971	1.3120	1.1502
Surface area (m ² /g)	49.0392	56.8493	204.130	189.589
Mean pore diameter (nm)	19.37	16.88	25.7	24.3

由表 3 中的孔径分布统计可见,在分子印迹聚合物中,直径小于 10 nm 的小孔和孔径为 10 nm 至 20 nm 的中孔都占有较大比例,其孔体积分别占到总体积的 10% ~ 20%,因此数量较多.孔径为 100 nm ~ 500 nm 以及 500 nm 以上的大孔也有一定分布.这些大孔的存在为溶质的扩散提供了良好的空间,同时也是质量交换的重要场所.

进一步对比 MIPs 和空白聚合物的孔径分布数据,可以发现二者存在一些差别.以光引发聚合的 *N*-Boc-*L*-Trp 的 MIPs 和空白聚合物为例,印迹分子的加入使印迹聚合物中直径大于 50 nm 的大孔增多,因而 MIPs 的孔径和孔体积都比空白聚合物的大;直径小于 20 nm 的中小孔都减少,因而 MIPs 的孔表面积比空白聚合物的小.这可能是由

于印迹分子的存在占据了一些中小孔的空间的缘故.热引发聚合体系的 MIPs 及其空白聚合物之间,也存在着类似的大孔增多、小孔减少的规律,但没有光引发聚合体系的变化显著.

再有,相对于光引发的 MIPs,热引发聚合所得到的聚合物有较大的孔体积、表面积和孔径,聚合物中小于 10 nm 的孔相对较少.这是由于热引发聚合的聚合温度高、聚合溶剂的蒸汽压较高、致孔效果强,因此聚合物中的孔相对较大.

另外,热引发聚合的 MIPs 与其空白聚合物孔径的差别比光引发聚合的 MIPs 与空白聚合物的差别小,这同样是由于在热引发聚合体系中,聚合温度高,致孔剂效果强,于是印迹分子对聚合物结构的影响就相对较小,从而导致热引发聚合的

MIPs 的分离效果要差一些. 为此, 有理由认为, 随聚合温度的改变而改变的聚合物结构是造成分离效果变化的重要原因之一.

简单地说, 在光引发和热引发聚合制备的聚合物中都存在着一定的孔径分布, 且光引发聚合体系中 MIPs 和其空白聚合物的结构差异更大, 小孔和中孔更多, 因此光印迹聚合体系的分子印迹聚合物的手性分离效果更好. 上述理论分析结果与大量的实验结果相吻合^[11], 进一步说明孔结构因素在分子印迹分离中起到了非常重要的作用.

进一步研究表明, 对于吸附了印迹分子的 MIPs, 当洗脱除去印迹分子后, 聚合物的孔结构, 尤其是中小孔结构, 发生了明显的变化. 表 4 给出了以 *N*-Boc-*L*-Tyr 为印迹分子的热引发聚合 MIPs 在印迹分子洗脱前后的孔结构比较(注: 表 4 和表 3 的数据是依据不同原理测得的, 互相之间没有精确的可比性).

Table 4 Results of pore-structure-analyses on MIPs before and after elution of the imprinted molecules

Polymers	Before elution	After elution
Surface area of BP* (m ² /g)	188.0684	284.4055
Surface area of MdP* (m ² /g)	178.4742	196.6166
Surface area of McP* (m ² /g)	- 1.6419	65.5904
Volume of MdP(m ³ /g)	0.524468	0.599579
Volume of McP(m ³ /g)	- 0.004678	0.026543
Diameter of MdP(nm)	11.75448	12.19792

* BP: Big pores with diameters higher than 300 nm; MdP: Middle pores with diameters between 1.7 nm and 300 nm; McP: Micro-pores with diameters lower than 2 nm;

The negative value of the surface area and volume of McP in the table was caused by the instrument error.

从表 4 可以看出, 在洗脱除去印迹分子后,

N-Boc-*L*-Tyr 的 MIPs 中各种孔的表面积、孔体积和孔径都明显变大, 说明印迹分子存在于不同类型的孔中. 尤其对于微孔部分, 变化更加显著, 洗脱前几乎没有微孔, 而洗脱后则出现了相当多的微孔. 这是因为在印迹分子洗脱前, 由于印迹分子的存在, 有些微孔测量不到; 而在印迹分子被洗脱后, 这部分原先测量不到的微孔就能够被测量到了. 此外, 对于直径为 1.7 ~ 300 nm 的中孔, 洗脱后平均孔径增加了 0.4 nm 左右, 和印迹分子的大小相当.

总之, 正是由于 MIPs 中吸附的印迹分子在不同类型的孔中都存在, 因此其作用力的大小会有显著的差别, 这是造成色谱操作拖尾严重的一个重要原因.

综上所述, 采用丙烯酰胺为功能单体, 以二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 在模板分子 *N*-Boc-*L*-Trp 和 *N*-Boc-*L*-Tyr 的存在下, 分别采用光引发聚合和热引发聚合制备了 *N*-Boc-*L*-Trp 和 *N*-Boc-*L*-Tyr 的分子印迹聚合物 MIPs. 高效液相色谱分析结果表明, 外消旋 *N*-Boc-*L*-Trp 和 *N*-Boc-*L*-Tyr 在其相应印迹柱上都得到了有效的手性分离. 进一步分析了 MIPs 的孔结构, 发现其与空白聚合物的孔结构具有较大差别. 其中, 光引发聚合的 MIPs 与空白聚合物的孔径差别比热引发聚合更为显著. 对 MIPs 中印迹分子洗脱前后的孔结构研究则进一步表明, 印迹分子可以吸附于 MIPs 的不同类型的孔中. 上述研究结果不仅从理论上剖明了光引发分子印迹聚合物的分离效果优于热引发聚合物的原因, 还进一步证实, 在分子识别过程中, 分子印迹聚合物的空间结构具有非常重要的作用.

REFERENCES

- 1 Wulff G. Am Chem Soc Sym Ser, 1986, 308: 186 ~ 200
- 2 Wulff G, Schanhaf S. J Org Chem, 1991, 56: 395 ~ 400
- 3 Wulff G. Angew Chem Int Ed Eng, 1995, 34(17): 1812 ~ 1832
- 4 Nilsson K, Sakaguchi K. J Chromatogr A, 1995, 707: 199 ~ 203
- 5 Kempe M, Mosbach K. J Chromatogr A, 1995, 694: 3 ~ 13
- 6 Wang J F(王进防), Zhou L M(周良模), Liu X L(刘学良), Wang Q H(王清海), Zhu D Q(朱道乾). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2000, (6): 930 ~ 933
- 7 Sellergren B, Lepisto M, Mosbach K. J Am Chem Soc, 1988, 110: 5853 ~ 5860
- 8 Li P(李萍), Rong F(戎非), Zhu X L(朱馨乐), Hu R Z(胡睿洁), Yuan C W(袁春伟). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (5): 724 ~ 727
- 9 Meng Z H(孟子晖), Zhou L M(周良模), Wang J F(王进防), Wang Q H(王清海), Zhu D Q(朱道乾). Chinese J Anal Chem (分析化学), 2000, (8): 1017 ~ 1020
- 10 Meyer V R. Chromatographia, 1987, 24: 639 ~ 645

11 Li P(李萍), Shen X W(沈迅伟), Xie Y B(谢一兵), Yuan C W(袁春伟). Chinese J Anal Lab (分析实验室), 2002, (2): 12 ~ 14

PREPARATION OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS AND STUDIES ON THEIR PORE-STRUCTURE

SUN Ruifeng, YU Huimin, LUO Hui, SHEN Zhongyao

(Institute of Biochemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In the presence of template molecules of *N*-Boc-*L*-Tryptophan (Trp) and *N*-Boc-*L*-Tyramine (Tyr), two kinds of molecularly imprinted polymers (MIPs) were synthesized by photo induced and thermal induced polymerization, respectively. High pressure liquid chromatography analyses using MIPs as the stationary phase showed that both MIPs could specifically recognize the corresponding imprinted molecules from the racemic mixtures of amino acid derivatives. The separation factors of *N*-Boc-*L*-Trp and *N*-Boc-*L*-Tyr on the corresponding MIPs were 2.318 and 1.373, respectively. The surface structure observation of MIPs by Scanning Electronic Microscopy showed that both MIPs and blank polymers polymerized by photo and thermal inducement were porous granules with different kinds of pores. From pore structure analyses, some differences between MIPs and blank polymers in pore-structures were found, and the difference in pore-diameter between MIPs and blank polymers by photo-induced polymerization was more obvious than that of the thermal induced polymers. When the imprinted molecules were removed from MIPs by elution, the structures of pores of various sizes in the MIPs were all markedly changed, showing that the imprinted molecules could be adsorbed by MIPs in any kinds of pores. All these results indicated that the pore-structure of MIPs played very important roles in the process of molecular recognition of the imprinted molecules.

Key words Molecularly imprinted polymers, Photo induced polymerization, Thermal induced polymerization, Pore structure